

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-291654
(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.CI.

C03C 4/00
C03C 3/089

(21)Application number : 06-084744
(22)Date of filing : 22.04.1994

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD
(72)Inventor : EMURA YASUSHI
UCHINO TAKASHI
NAGASHIMA YASUKIMI
KONDO TOSHIKAZU

(54) ANTIMICROBIAL GLASS POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce borosilicate-based antimicrobial glass powder, containing silver therein and hardly discoloring in addition thereof in a powdery form into an organic material such as a coating resin film or a resin molding or an inorganic material.

CONSTITUTION: This antimicrobial glass powder has a component comprising 25-60wt.% SiO₂, 18-60wt.% B₂O₃, 0-20wt.% Al₂O₃, 8-30wt.% R₂O (R is Li, Na or K), 0-20wt.% R' O (R' is Ca, Mg, Zn or Ba), 0.05-2.0wt.% Ag₂O and 0.1-2.0wt.% total amount of CeO₂ and TiO₂. The glass powder is used for addition into an organic or an inorganic material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-291654

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 3 C 4/00
3/089

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-84744

(22)出願日 平成6年(1994)4月22日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 江村 翔

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 内野隆司

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 長嶋康仁

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス粉末

(57)【要約】

【目的】 コーティング樹脂膜または樹脂成型品その他の有機質材料または無機質材料の中に粉末状で添加したときに、変色しにくい銀入りホウケイ酸塩系抗菌性ガラス粉末を提供すること。

【構成】 重量%で表わして、SiO₂ 25~60、
B₂O₃ 18~60、Al₂O₃ 0~20、R₂O
8~30、(R = Li, Na, K)
R' O 0~20、(R' = Ca, Mg,
Zn, Ba)
Ag₂O 0.05~2.0、CeO₂+TiO₂
0.1~2.0からなる組成を有する、有機質材料または無機質材料の中に添加するための抗菌性ガラス粉末である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表わして、

SiO_2 25~60,
 B_2O_3 18~60,
 Al_2O_3 0~20,
 R_2O 8~30,
 (R = Li, Na, K)
 $\text{R}'\text{O}$ 0~20,
 (R' = Ca, Mg, Zn, Ba)
 Ag_2O 0.05~2.0,
 $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$ 0.1~2.0

からなる組成を有する、有機質材料または無機質材料の中に添加するための抗菌性ガラス粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性ガラス粉末、特に各種の有機質材料または無機質材料の中に添加することにより抗菌作用を付与させることの出来るガラス粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から金属、ガラス、プラスチック、木材等の表面に、抗菌性能を有する無機物質を含んだ有機ないし無機系塗膜を形成し、その塗膜に抗菌力を発揮させる試み、各種の樹脂、繊維に直接抗菌性能を有する無機物質を含ませ、抗菌作用を発揮させる試み、および石膏、モルタル、珪酸カルシウムなどで作られた壁材、天井材、内装材などの建材や各種目地などの内部に抗菌性能を有する無機物質の粉末を混合添加して抗菌性、抗カビ性を付与する試みが提案されている。

【0003】このような抗菌作用を有する無機物質の代表例として、銀イオンを担持させたゼオライトや銀イオンを含有する溶出性ガラスが挙げられる。しかしゼオライトやガラス中に含まれた銀イオンは樹脂等との共存時、太陽光や熱により容易に還元されて金属銀になりやすく、その結果コーティング膜や樹脂が変色（主に褐色に変色）する場合が多かった。そこでこのような銀イオンの還元による変色を抑制するガラスとして、アルカリ含有量の少ないリン酸塩系ガラスが開示されている（特開平4-338129）。しかし一般にリン酸塩ガラスの原料コストはホウケイ酸塩ガラスよりも高く、さらに同濃度の銀イオンを含有している場合、リン酸塩ガラスの抗菌力は、ホウケイ酸塩ガラスの抗菌力よりも弱い。それゆえ銀入りガラスの組成としてはリン酸塩系よりホウケイ酸塩系の方が適していると考えられるが、ホウケイ酸塩系ガラス組成で、銀による変色を抑える為の有効な組成が開発された例は未だなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した事情を鑑み、各種の有機質材料または無機質材料の中に粉末状で添加したときに、変色しにくい銀入りホウケイ酸塩

系抗菌性ガラス粉末の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはガラス組成中に酸化セリウムまたは酸化チタンを加えることで、ガラス中の銀は樹脂等との共存時においても熱または光により容易に金属銀に還元されることなく、イオン状態で安定に存在することを見いだし本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、重量%で表わして、

SiO_2 25~60, B_2O_3 18~60, Al_2O_3 0~20, R_2O 8~30, (R = Li, Na, K)
 $\text{R}'\text{O}$ 0~20, (R' = Ca, Mg, Zn, Ba)

Ag_2O 0.05~2.0, $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$ 0.1~2.0からなる組成を有する、コーティング樹脂膜および樹脂成形品中に添加するための抗菌性ガラス粉末である。

【0007】本発明において、このような銀イオンに対する酸化セリウムの効果の詳細は明かではないが、定性的には次のように説明できる。Ag⁺イオンは太陽光照射（主に近紫外線）によって金属Agに還元される。Ce³⁺、Ce⁴⁺、Ti⁴⁺イオンはいずれも紫外光～近紫外光を吸収するので、Ag⁺イオンの近傍のCe³⁺、Ce⁴⁺、Ti⁴⁺イオンの存在により、Ag⁺イオンの還元は抑制される。このように、酸化セリウムまたは酸化チタンの存在は、太陽光照射によるAg⁺イオンの還元をも抑制する効果があると考えられる。なおCe³⁺とAg⁺の共存時



の反応が長時間の紫外線照射によって起こることが知られている。しかしこの反応は200°C以上の高温で初めて起きるものであるから、通常の使用条件下ではこの反応によるAg⁺イオンの還元の影響はない。

【0008】また特に酸化第二セリウム（CeO₂）は、ガラス溶融時に酸化剤として働き銀のイオン化を促進するので、ガラス中のAg⁺イオンをイオン状態で安定に保持する働きが特に強いものと推定される。

【0009】従って酸化セリウムまたは酸化チタンの共存時のAg⁺イオンは、以上述べた効果が相乗的に働き、結果的に容易に還元されにくい状態になっていると考えられ、このことが樹脂等との複合時における変色を抑制する原因になっているものと思われる。

【0010】次に本発明に用いた抗菌性銀入りガラス粉末の組成について詳しく述べる。その組成は重量%で表示して SiO_2 25~60, B_2O_3 18~60, Al_2O_3 0~20, R_2O 8~30, (R = Li, Na, K)

$\text{R}'\text{O}$ 0~20, (R' = Ca, Mg, Zn, Ba)

Ag₂O 0.05~2.0, CeO₂ + TiO₂

0.1～2.0である。このように組成を限定したのは以下の理由による。

【0011】本発明において、 SiO_2 成分はガラスの骨格をなすものであって、その含有率は25～60重量%、好ましくは30～55重量%である。25重量%未満では Ag^+ イオン及びガラスの成分の溶出量が多すぎて抗菌性ガラス用粉末としての寿命（または耐久性）が極度に短くなる。逆に60重量%を越えると粘性が増大してガラスの溶融が困難になると共に、 Ag^+ イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性能が十分でない。 B_2O_3 はガラス中からの Ag^+ イオンの溶出を促進し、かつ Ag^+ イオン安定化に寄与するもので、18～60重量%、好ましくは20～55重量%である。18重量%未満では Ag^+ イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性能が弱く、かつ金属銀がガラス溶融中に析出しやすい。60重量%を越えるとガラスの溶出量が多すぎて寿命が極端に短くなると共に、これ以上含有させても Ag^+ イオン安定化にはあまり効果がない。

【0012】 Al_2O_3 は必須成分ではないが、ガラスの溶出促進を抑制し、 Ag^+ イオン安定化に寄与するもので、0～20重量%、好ましくは1～10重量%である。20重量%を越えるとガラスの溶出量が少なすぎて抗菌性能が弱くなりまた粘性が増大してガラスも溶融しにくい。

【0013】 R_2O （ここでRはLi、Na、Kを表す）はガラスの溶融と溶出を促進するもので、 Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の合計の含有量は8～30重量%、好ましくは10～20重量%である。8重量%未満では溶出促進の効果が少なく、30重量%を越えるとガラスの溶出量が多すぎて耐久性に乏しい。

【0014】 $R^{\prime}O$ （ここでR'はCa、Mg、Zn、Baを表す）は必須成分ではないが、 R_2O と同じくガラスの溶融と溶出を促進するものであり、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、および BaO の合計量は0～20重量%、好ましくは0～10重量%である。20重量%を越えると、 R_2O との併用でガラスの溶出量が多くなりすぎて耐久性に乏しくなる。

【0015】 Ag_2O はガラス中で Ag^+ イオンとなる抗菌性に必須の成分で、0.05～2.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%である。0.05重量%未満では Ag^+ イオンの溶出が抑制されて抗菌性に乏しく、2.0重量%を越えると抗菌性が少なくかつ変色の原因となる金属銀の析出がかなり多くなるだけでなく、かつガラス製造に要する費用も高価になる。

【0016】 CeO_2 および TiO_2 は Ag^+ イオンの還元を抑制するのに必須の成分で、その合計で0.1～2.0重量%、好ましくは0.25～1.0重量%である。0.1%未満では Ag^+ イオンの安定化が十分でなく、2.0%を越えると Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Ti^{4+} によるガラスの黄色着色が顕著になると共に、ガラス製造に要する費用も高価になる。また F_2 、 Cl_2 、 Br_2 など

のハロゲンはガラス中で Ag と反応してハロゲン化銀となり、金属銀に還元されやすくなるので、不純物として含まれる以外はできるだけ含有しないことが好ましい。

【0017】本発明の抗菌性銀入りガラス粉末の粒径は、あまり大き過ぎると相対的に表面積が小さくなつて抗菌性が小さくなり、逆に粒径があまり小さくしても抗菌性はある程度以上には大きくならず粉碎作業に手間がかかるので、ガラス粉末の平均粒径は2～200μmの範囲内にあることが好ましい。

【0018】また抗菌性銀入りガラス粉末は、通常は、コーティング樹脂膜または樹脂成型品その他の有機質材料または無機質材料の中に1～50重量%含有されるように添加される。

【0019】

【実施例】以下に本発明によるガラス粉末の、変色試験及び抗菌試験の実施例について述べる。

実施例1

SiO_2 35重量%、 Na_2O 15重量%、 B_2O_3 50重量%からなる混合物 100重量部に対して Ag_2O を 1.0重量部、 CeO_2 0.5重量部添加した原料を、電気炉にて1100～1300°C、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38～105μmに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、以下の変色及び抗菌試験を行った。

【0020】（変色試験）

1. 光変色試験

ガラス粉末試料を市販の架橋反応型オルガノポリシロキサン系コーティング剤（アトム化学塗料株式会社製アトムセラジオン#300、固形分29重量%）に1:0.1の重量比で混合し、抗菌性コーティング剤を調製した。本コーティング剤をエアースプレーにて直徑が約0.8μmのガラス纖維を湿式抄造して作った厚み約0.5mmのガラス纖維不織布を用いたエアーフィルター（5cm×5cm）の表面に吹き付け、全膜厚約15μmのコーティング膜を作成し、試験片とした。本試験片をサンシャインウェザーメーターにて350時間光照射し、その後のコーティング膜の色調変化を観察した。その結果を表に示す。表に示すように本試験片は太陽光照射による変色がないことがわかった。

40 2. 熱変色試験

ガラス製ビーカーにポリエチレン樹脂粉末2gとガラス粉末試料2gを添加、よく混合した後200°Cに加熱して、樹脂の変色を観察した。その結果を表に示す。表に示すように本試験片は樹脂との混合、加熱による変色が少ないとわかった。

【0022】（抗菌試験）

1. 試料作成

ガラス粉末試料1重量部に対し、アルミナ粉末を10重量部の割合で混合する。これを直徑12.2mmの円柱（厚み約1.5mm）に約100kgf/cmの圧力でプレス成形し、抗菌試験

用の試験片とする。

【0023】2. 使用菌株
かび

- (a) *Aspergillus niger*
- (b) *Cladosporium cladosporioides*
- (c) *Penicillium funiculosum*

細菌

- (d) *Escherichia coli* (大腸菌)
- (e) *Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)

【0024】3. 試験方法
かび

グルコース・ペプトン・寒天培地上に、抗菌試験用の試験片を静置しその上から 1×10^6 個/ m^2 となるように調製した胞子懸濁液をガラス製噴霧器にて約1ml噴霧した。これを28°C、7日間恒温槽中で培養し試験片の周囲*

10

表

*に出来た生育阻止帯(ハロー)の幅を観察した。その結果を表に示す。但しハローの幅 W(mm)は以下によって定める。

$$W = (T - D)/2$$

T: 試料とハローを併せた全体の直径 (mm)

D: 試料の直径 (mm)

【0025】細菌

標準寒天培地上に、試験片を静置しその上から 1×10^6 個/ m^2 となるように調製した菌液をガラス製噴霧器にて約1ml噴霧した。これを恒温槽中37°C、2日間培養し試験片の周囲に出来た生育阻止帯(ハロー)の幅を観察した。その結果を表に示す。

【0026】

【表1】

試験項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
変色試験					
光照射	変化無し	変化無し	顯著に褐色変	顯著に褐色変	変化無し
樹脂との 加熱	極わずか に黄変	極わずか に黄変	顯著に黄変	顯著に黄変	変化無し
抗菌試験(ハロー幅mm)					
<i>Aspergillus</i>					
<i>niger</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Cladosporium</i>					
<i>cladosporioides</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Penicillium</i>					
<i>funiculosum</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Escherichia coli</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Staphylococcus</i>					
<i>aureus</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下

【0027】表に示すように抗菌効果については後に述べる比較例1と同等であることがわかった。このことはCeO₂を添加してもAg⁺イオンの抗菌効果は妨げられないことを示している。

40

た。

【0029】比較例1

SiO₂ 35重量% Na₂O 15重量% B₂O₃ 50重量%からなる混合物100重量部に対してAg₂Oを1.0重量部、CeO₂ 0.03重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300°C、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105μmに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末にに関して、実施例1と同様の変色及び抗菌試験を行った。本実施例のサンプルは抗菌力では実施例1と同等であるものの、太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が顯著であることがわかった。

【0030】比較例2

50 実施例1の組成からCeO₂を除いた原料を、電気炉

【0028】実施例2
SiO₂ 50重量% Na₂O 10重量% B₂O₃ 40重量%からなる混合物100重量部に対してAg₂Oを1.0重量部、CeO₂ 1.0重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300°C、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105μmに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関して、実施例1と同様の変色及び抗菌試験を行った。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

にて 1100~1300°C、2 時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径 38~105 μm に粉碎したものを比較例 1 の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例 1 と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。変色試験の結果 CeO₂ を含まない本組成のガラスは、抗菌力では実施例 1 と同等であるものの、光照射及び樹脂との混合による変色が顕著であることがわかった。

【0031】比較例 3

P₂O₅ 74.85重量% (50モル%)、MgO 18.70重量% (44モル%)、Al₂O₃ 6.45重量% (6モル%) からなる混合物100重量部に対してAg₂Oを1.0重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300°C、2 時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径 38~105 μm に粉碎したものを比較例 2 の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例 1 と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。表に示すように本組成のリン酸塩ガラスは、光照射および樹脂添加による変色はないが、抗菌力においてホウケイ酸塩系ガラスに劣ることがわかった。

10 20

【0032】実施例 3

SiO₂ 35重量%、Na₂O 15重量%、B₂O₃ 50重量% からなる混合物 100重量部に対して Ag₂O を 1.0 重量部、TiO₂ 0.5 重量部添加した原料を、電気炉にて 1100~1300°C、2 時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径 38~105 μm に粉碎したものを実施例 1 の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例 1 と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

30

【0033】実施例 4

SiO₂ 50重量%、Na₂O 10重量%、B₂O₃ 40重量% からなる混合物 100 重量部に対して Ag₂O を 1.0 重量部、TiO₂ 1.0 重量部添加した原料を、電気炉にて 1100~1300°C、2 時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径 38~105 μm に粉碎したものを実施例 1 の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例 1 と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

40 *

* 【0034】実施例 5

SiO₂ 35重量%、Na₂O 15重量%、B₂O₃ 50重量% からなる混合物 100 重量部に対して Ag₂O を 1.0 重量部、CeO₂ 0.3 重量部、TiO₂ 0.3 重量部 添加した原料を、電気炉にて 1100~1300°C、2 時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径 38~105 μm に粉碎したものを実施例 1 の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例 1 と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

【0035】

【表2】

表(続)

試験項目	実施例 3	実施例 4	実施例 5
変色試験			
光照射	変化無し	変化無し	変化無し
樹脂との 加熱	極わずか に黄変	極わずか に黄変	極わずか に黄変
抗菌試験(ハロー幅mm)			
Aspergillus			
niger	10以上	10以上	10以上
Cladosporium			
cladosporioides	10以上	10以上	10以上
Penicillium			
funiculosum	10以上	10以上	10以上
Escherichia coli	10以上	10以上	10以上
Staphylococcus			
aureus	10以上	10以上	10以上

【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明の抗菌性ガラス粉末は、コーティング樹脂膜または樹脂成型品の中に粉末状で添加したときに、太陽光照射及び加熱に伴う変色がほとんどなく、かつ従来提案されていた難変色樹脂添加用リン酸塩ガラスよりも抗菌力に優れているという利点がある。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤敏和

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内